

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

Publication number : 59-184768

Date of publication of application : 10.20.1984

---

Int.Cl.

C04B 35/56

---

Application number : 58-58736      Applicant : NISSAN AUTOMOBILE CORP

Date of filing : 04.05.1983      Inventor : SAKAI mikio  
NAKA katsu

---

Name of invention: METHOD FOR MANUFACTURING SINTERED SILICON CARBIDE

Abstract: A method for manufacturing sintered silicon carbide characterized by mixing silicon carbide powder and carbon powder to prepare mixed powder body, penetrating melt silicon alloy including melt carbon into the body and reacting the melt carbon with the melt silicon alloy.

## ⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—184768

⑮ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 04 B 35/56識別記号  
1 0 1庁内整理番号  
7158—4G

⑯ 公開 昭和59年(1984)10月20日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 5 頁)

## ⑭ 炭化けい素質焼結体の製造方法

⑰ 特 願 昭58—58736

⑱ 出 願 昭58(1983)4月5日

⑲ 発 明 者 酒井幹雄

横須賀市夏島町1番地日産自動  
車株式会社追浜工場内

⑲ 発 明 者 仲克

横須賀市夏島町1番地日産自動  
車株式会社追浜工場内

⑳ 出 願 人 日産自動車株式会社

横浜市神奈川区宝町2番地

㉑ 代 理 人 弁理士 小塩豊

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

炭化けい素質焼結体の製造方法

## 2. 特許請求の範囲

(1) 炭化けい素質粉末と炭素粉末を混合して成形した混合粉末成形体に、炭素を溶かした溶融けい素合金を浸透・反応させることを特徴とする炭化けい素質焼結体の製造方法。

## 3. 発明の詳細な説明

この発明は、反応焼結による炭化けい素質焼結体の製造方法に関するものである。

反応焼結による炭化けい素質焼結体の従来の製造方法としては、例えば、①炭化けい素質粉末と炭素粉末との混合粉末成形体に溶融けい素を浸透・反応させ、この反応によって炭化けい素質焼結体を得る方法(特開昭54—87718号、特開昭56—114871号、特開昭56—129684号など)や、②炭化けい素質粉末と炭素との混合粉末成形体のまわりを炭化けい素や炭化けい素等のけい素系粉末で被覆し、この状態でけい素系粉

末よりけい素の蒸気を生じさせて反応させ、この反応によって炭化けい素質焼結体を得る方法(特開昭55—95678号、特開昭57—22170号など)等があった。

しかしながら、このような従来の反応焼結による炭化けい素質焼結体の製造方法にあっては、炭化けい素質粉末と炭素粉末との混合粉末成形体中に、加熱・融解した金属けい素を浸透させ、これによって混合粉末中の炭素と金属けい素とを反応させるようにしていたため、反応焼結後に、混合粉末成形体中の気孔にはけい素が約10～20重量%程残留してしまい、本来の緻密な炭化けい素質焼結体と比較して強度はやや劣るという問題点があった。

この発明は、上記した従来の問題点に着目してなされたもので、反応焼結後に得られた焼結体中の残留けい素が著しく少なく、焼結体の強度を大幅に向上することができる炭化けい素質焼結体の製造方法を提供することを目的としている。

この発明による炭化けい素質焼結体の製造方法

は、炭化けい素粉末により、しくは5~50重量%の炭素粉末を混合して成形した混合粉末成形体に、より望ましくは0.5~10重量%の炭素を溶かしたけい素合金をより望ましくは1400~1800℃に加熱して融解した熔融けい素合金を浸透・反応させるようにしたことを特徴としている。

この反応においては、熔融けい素中のけい素が混合粉末成形体中の炭素と反応して炭化けい素を生成し、けい素分が減少した融液は第1図に示すSi-C系の平衡状態図からも明らかなように必然的に炭化けい素分が増大するので、結果として残留けい素の極めて少ないあるいは皆無の炭化けい素質焼結体を得ることができる。

この発明において、炭化けい素粉末に炭素粉末を5~50重量%の範囲で混合するのがより望ましいのは、炭素粉末が5重量%よりも少なく且つ炭化けい素粉末が95重量%よりも多くなると、反応焼結後の焼結体中の残留けい素が多くなり、強度が低下する傾向にあるためであり、反対に、

炭素粉末が50重量%よりも多く且つ炭化けい素粉末が50重量%よりも少なくなると、反応焼結後の焼結体中の残留炭素が多くなり、強度が低下する傾向にあるためである。

また、けい素合金中の炭素量を0.5~10重量%の範囲とするのがより望ましいのは、炭素量が0.5重量%よりも少ないと圧粉体中の気孔に残留したけい素-炭素合金からの炭化けい素の析出量が少なくなり、反応焼結後の焼結体中の残留けい素が多くなって強度の低下をもたらすためであり、反対に炭素量が10重量%よりも多いと反応焼結の際にけい素と炭化けい素の混合融液を形成し、炭素を単体で固溶させることが困難となってくるためである。

さらに、反応焼結の際の温度は、熔融けい素合金を炭化けい素-炭素系混合粉末成形体中に浸透・反応させるために1400~1800℃とするのがより望ましく、真空雰囲気中で反応させることがより望ましい。

以下、実施例により説明する。

#### 実施例1

炭化けい素粉末（不二見研磨材製GC#2000）70重量部と、炭素粉末（日立粉末冶金製GP-100）20重量部と、レゾール（住友ベークライト製）10重量部とを秤量し、溶媒としてエタノールを用いてボールミルで約5時間混合した。次いで、ボールミルで混合した粉末を室温で十分乾燥した後、210μmの篩を通して整粒した。

続いて、得られた整粒粉末をゴム型の中に納め、冷間静水圧プレス装置を使用して直径10mm、長さ100mmの丸棒（重量約15.9g）を成形圧力 $1500 \text{ kgf/cm}^2$ で成形した。

一方、金属けい素粉末95重量部に炭素粉末4重量部を加えて真空雰囲気中で1900℃に加熱溶解し、この溶湯を回転している金属ドラム表面に流して急冷凝固（スプラットクリーニング法）させることにより薄片状の形状で回収し、このようにして回収したけい素合金薄片をボールミルにより粉砕し、数10μm~1mmの粒子とした。

ここで、急冷凝固によって得られた粒状のけい素合金の組織観察を行ったところ析出物は全く認められず、けい素中に炭素がほぼ原子の形で均一に分散固溶していることが確認された。これに対して、通常の凝固方法では、けい素合金中にSiCの析出が認められた。したがって、粒状のけい素合金の製造には急冷凝固法を用いるのがより望ましいことがわかった。そして、この粒子を第2図に示す概略構造の真空炉内に収容した。この第2図において、1は炭化けい素製のるつぼ、2は同じく炭化けい素製の上蓋、3は高周波誘導加熱用のヒータ、4は粒状のけい素合金である。

次に、前記において成形した丸棒を真空雰囲気中で800℃に加熱してレゾールを炭化した。このときのレゾールの炭化率は約0.5であり、丸棒の組織はほぼSiC-26重量%Cであった。

続いて、レゾール炭化後の丸棒を第2図に示するつぼ1内に入れ、この丸棒5を粒状のけい素合金4中に一部接触させた状態とした。次いで、る

つば1内を0.2~0.8 Torrの真空度にしたのちヒータ3への通電を開始し、室温から1400℃までを約30分間で加熱し、その後1600℃までを約2時間かけて昇温した。

この昇温過程において、約1414℃でけい素が溶融し、この溶融したけい素は炭素を含んだまま丸棒中に浸透し、丸棒中の炭素と反応した炭化けい素(SiC)を生成する。そして、この炭化けい素の生成反応が進行するに従って溶融けい素合金中の炭素分率が上昇し、第1図の状態図からも明らかなように、溶融けい素合金中では溶融けい素と炭化けい素の混合体となり、炭化けい素の生成反応が終了した時点で、焼結体のマトリックスに残留する溶融けい素合金のけい素分率が著しく小さくなり、焼結体中の残留けい素量が極めて少なくなる。このような反応焼結によって得られた焼結体の残留けい素量を定量分析したところ、1.2重量%と従来のものに比べて著しく少ないものであった。

#### 実施例2

においても溶融したけい素は丸棒中の炭素と反応して炭化けい素を生成し、この炭化けい素の生成反応が進行するに従って溶融けい素合金中の炭素分率が上昇し、溶融けい素合金中では溶融けい素と炭化けい素の混合体となり、炭化けい素の生成反応が終了した時点で、焼結体のマトリックスに残留する溶融けい素合金のけい素分率が著しく小さくなり、焼結体中の残留けい素量が極めて少なくなる。このような反応焼結によって得られた焼結体の残留けい素量を定量分析したところ、2.6重量%であり、従来の場合に比較してかなり低いものであった。

なお、この実施例においては、炭化けい素繊維製のステイ14およびマット15を通してけい素と炭素の混合した溶湯を混合粉末成形体(丸棒17)に供給するようにしているので、溶湯に直接成形体を接触させる場合と異なり、成形体が溶湯から受ける熱衝撃は著しく減少することとなり、溶湯と直接接触した部分にクラックを発生するというおそれは全くない。

実施例1と同じ成分および工程にて丸棒を成形し、同様にレゾールを炭化した。

また、この場合には第3図に示す真空炉を用いた。すなわち、第3図において、11は炭化けい素製のつば、12は同じく炭化けい素製の上蓋、13は高周波誘導加熱用のヒータ、14は炭化けい素繊維製のステイ、15は同じく炭化けい素繊維製のマットである。なお、前記ステイ14およびマット15は、黒鉛マットに溶融けい素を含浸させて製作したものを使用した。

次に、上記つば11内に、粒径が2~7mmの金属けい素粒95重量部と、炭素粉末4重量部とからなる混合粉16を入ると共に、マット15に前記炭化処理した丸棒17を設置したのち、つば11内を0.2~0.8 Torrの真空にした。次いで、ヒータ13へ通電して1420℃以上に高周波誘導加熱し、金属けい素と炭素とが混合したけい素合金溶湯をステイ14およびマット15を通して丸棒17へ浸透させ、実施例1と同じように真空中で反応焼結を行った。この焼結過程に

#### 実施例3

炭化けい素粉末(不二見研磨材製GC#2000)45~97重量部と、炭素粉末(日立粉末冶金製GP-100)55~3重量部とを次々に示す割合とし、溶媒としてエタノールを用いてボールミルで約5時間混合した。次いで、ボールミルで混合した粉末を室温で十分乾燥した後、210μmの篩を通して整粒した。

続いて、得られた整粒粉末をゴム型の中に納め、冷間静水圧プレス装置を使用して直径10mm、長さ100mmの丸棒を成形圧力1500kgf/cm<sup>2</sup>で成形した。

次いで、実施例1と同様の方法により製造した粒状けい素合金(Si-9重量% C)を前記丸棒に接触させた状態で真空炉内に設置し、1400~1700℃において焼結した。この時、炉内の真空度は0.2~0.9 Torrであった。

次に、上記反応焼結により得られた焼結体の組成および抗折強度を調べたところ、同じく次々に示す結果となった。なお、抗折強度の測定は、各

供試材を研磨した後三眼鏡により行った。

圧粉体の組成 (重量%)	焼結体の組成 (重量%)	抗折強度 (kgf/mm <sup>2</sup> )
97SiC-3C	92SiC-8Si	21.5
95SiC-5C	85.5SiC-4.5Si	28.6
90SiC-10C	87.7SiC-2.3Si	42.3
70SiC-30C	88.6SiC-1.4Si	48.8
60SiC-40C	87.3SiC-1.5Si-1.2C	30.9
50SiC-50C	84.7SiC-1.4Si-3.3C	25.5
45SiC-55C	81.8SiC-1.5Si-6.7C	20.1

表に示す結果から明らかに、圧粉体の組成において、炭素粉末の量が3重量%である場合には、焼結体中の残留けい素は8重量%であり、抗折強度は低い値となった。また、炭素粉末の量が55重量%である場合には、焼結体中の残留けい素は1.5重量%、残留炭素は6.7重量%であり、この場合にも抗折強度は低い値であった。そして、この実施例では炭素粉末の量が30重量%である場合に最も高い抗折強度を得ることができた。これに対し従来の焼結法では、圧粉体の組成がSiC-70重量%において抗折強度は31.2 kgf/mm<sup>2</sup>であり、この実施例による場合の方がかなり高い抗折強度をもつことがわかった。

以上説明してきたように、この発明によれば、炭化けい素質焼結体を反応焼結によって製造するにあたり、炭化けい素粉末に炭素粉末を混合して成形した混合粉末成形体に、炭素を溶かした熔融けい素合金を浸透・反応させるようにしたから、前記混合粉末成形体に供給されるけい素は、けい

素と炭素の固溶体となっており、前記成形体中の気孔に残留したけい素-炭素合金から炭化けい素が析出するようになるため、反応焼結の完了した焼結体中の残留けい素量を著しく低減することが可能であり、したがって焼結体の強度を大幅に向上させることができるという著大なる効果を有する。

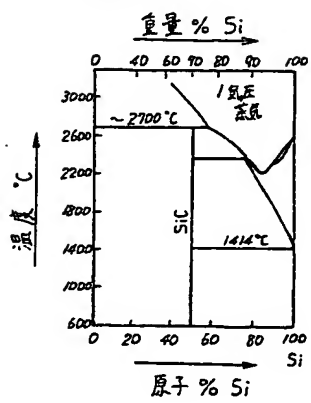
#### 4. 図面の簡単な説明

第1図はけい素-炭素系の平衡状態図、第2図および第3図は各々この発明の実施例1および2において使用した真空炉の概略断面図である。

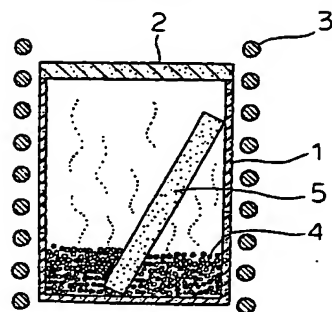
特許出願人 日産自動車株式会社

代理人弁理士 小 堀 豊

第1図



第2図



第3図

